

BeschreibungMischmetalloxide und ihre Verwendung in CO<sub>2</sub>-Sensoren

5

Die Erfindung betrifft neue Mischmetalloxide sowie deren Herstellung und Verwendung.

10

CO<sub>2</sub>-Sensoren dienen zum Brand- oder Explosionsschutz, zur Prozeßüberwachung in industriellen Anlagen oder werden in Sensorarrays als „Chemische Nasen“ eingesetzt. Weiterhin finden CO<sub>2</sub>-Sensoren zur Messung der Raumluftqualität, von Auto- oder Industrieabgasen oder im Biomonitoringbereich (Gärprozesse, Fouling, Fermentierung, Atmung etc.) oder in Klimaeinrichtungen ein immer breiteres Anwendungsfeld.

15

Für nicht brennbare, d. h. nicht oxidierbare Gase wie CO<sub>2</sub>, gibt es derzeit zwei verschiedene Meßprinzipien:

20

Zum einen sind dies optische Methoden mittels NDIR (nicht dispersive Infrarotabsorption). Diese Methode detektiert die CO<sub>2</sub>-Absorptionsbande bei 4,27 µm und zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Sie ist sehr aufwendig, da eine komplizierte Optik in Verbindung mit Präzisionsmechanik (Spektrometer) benötigt wird. Solche Sensoren werden auch in Zukunft keine Verbreitung in Massenmärkten, in denen ein einfacher und kostengünstiger Aufbau wichtig ist, finden.

25

Zum anderen handelt es sich um elektrochemische Sensoren, bei denen ein Potentialunterschied zwischen Meß- und gekapselter Referenzelektrode bei der Adsorption von Gasmolekülen detektiert wird. Solche Sensoren sind aufwendig, leiden unter einer langen Ansprechzeit (bis zu 30 Sekunden), einer Querempfindlichkeit auf Luftfeuchte und einem störungsanfälligen Aufbau. Einen Spezialfall solcher elektrochemischer CO<sub>2</sub>-Sensoren findet man auf Basis natriumionenleitender Festelektroly-

30

ten mit einer Alkalicarbonatелеktrode. Diese sind als NASICON-Sensoren (**N**atrium **S**uper-Ionic **C**onductor) bekannt. Solche Systeme müssen wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit weitgehend gekapselt sein und haben eine lange Ansprechzeit, sind aber langzeitstabil und empfindlich.

5

Da beide Verfahren sehr kostenintensiv sind, muß ein anderes Meßprinzip zur CO<sub>2</sub>-Detektion gesucht werden. Geeignet erscheinen vor allem halbleitende Materialien, die in der Lage sind, CO<sub>2</sub>-Moleküle reversibel zu adsorbieren und bei einer Gasadsorption mit einer detektierbaren  
10 Widerstandsänderung zu reagieren. Ein solches Verfahren sollte sich bei Applikation des Halbleiters als dünne Schicht auf einem Trägermaterial preisgünstig realisieren lassen.

Bisher wurde als halbleitendes, gassensitives Material lediglich dotiertes  
15 SnO<sub>2</sub> untersucht, [Tamaki, Akiyama, Xu, Chemistry Letters (1990), 1243; Wei, Luo, Liao et al. J. Appl. Phys. (2000), 88, 4818]. Dieses ist jedoch zur selektiven CO<sub>2</sub>-Detektion nicht geeignet, da die Nachweisgrenze zu hoch liegt und die Querempfindlichkeiten zu oxidierbaren Gasen (vor allem zu CO und H<sub>2</sub>) nicht unterdrückt werden können [Delabie, Honore,  
20 Lenaerts et al., Sensors and Actuators B, (1997), 44, 446]. Darüber hinaus ist die Homogenität der Dotierung nicht zu gewährleisten, was zu nicht reproduzierbaren Messergebnissen führt [Kim, Yoon, Park et al., Sensors and Actuators B (2000), 62, 61].

25 Nanoskalige Materialien wurden nur in einem Fall zur CO<sub>2</sub>-Detektion untersucht und beschränken sich auf BaTiO<sub>3</sub>, das mit verschiedenen Materialien wie CuO, CaCO<sub>3</sub> oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert wurde [DE 4437692 A1 der Fraunhofer-Gesellschaft]. Dieses Material wird aufwendig durch Laserablation oder Kugelmahlen synthetisiert, was große Nachteile mit sich  
30 bringt: Neben dem großen Aufwand ist durch Partikelaggregation verfahrensbedingt die effektive Oberfläche des Materials durch Agglomeration der einzelnen Kristallite stark eingeschränkt. Weiterhin sind die Dotierungen nicht homogen verteilt und tendieren dazu, beim Sintern an die

Korngrenzen zu wandern. Darüber hinaus lassen sich mit den erwähnten Verfahren keine monodispersen Partikel herstellen, was dazu führt, daß größere neben kleineren Partikeln vorliegen, die aufgrund ihrer verschiedenen großen Oberfläche unterschiedlich empfindlich auf CO<sub>2</sub> reagieren.

Insbesondere die Herstellung von Nanopartikeln durch Mahlvorgänge weist weitere grundsätzliche Nachteile auf. So findet man den Abrieb der Mahlbecher und Mahlkugeln im resultierenden Nanomaterial wieder, der  
10 Zeitbedarf ist sehr groß (bis zu mehreren Wochen), die Partikelgrößenverteilung ist sehr breit und das erhaltene Material weist üblicherweise in hohem Grad Defekte, Gitterspannungen und Gitterfehler auf. Auf diese Weise hergestellte Materialien können katalytische Eigenschaften aufweisen oder als Elektronenleiter verwendet werden. Als Sensormaterial  
15 für einen Gassensor sind sie hingegen unbrauchbar, da dafür ein weitestgehend defektfreies, homogenes, molekulardotiertes Material ohne Gitterfehler benötigt wird.

Die vorstehend erwähnten Nachteile führen dazu, daß aufgrund der be-  
20 kannten Herstellungsverfahren und Materialien die Sensitivität und Selektivität von Gassensoren, insbesondere von CO<sub>2</sub>-Sensoren, sehr stark verbesserungsbedürftig sind. Ein Sensor auf Basis bekannter Materialien ist für eine kommerzielle Anwendung ungeeignet.

25 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Materialien zu entwickeln. Diese sollen insbesondere in einer einfachen und kostengünstigen Meßanordnung als Gassensor mit hoher Empfindlichkeit und Spezifität eingesetzt werden.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Mischmetalloxide sowie deren Mischungen gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieser Oxide sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 18 sowie 21 und 22 dargestellt. Die Ansprüche 19 und 20 umfassen besondere Anwendun-

gen der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide. Anspruch 23 beansprucht einen Sensor, der die erfindungsgemäßen Mischmetalloxide aufweist. Die Ansprüche 24 und 25 schließlich zeigen ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der beanspruchten Mischmetalloxide  
5 bzw. neue erfindungsgemäße Zwischenprodukte. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Zur Offenbarung der Erfindung soll an dieser Stelle ausdrücklich auf die  
10 Formulierungen der einzelnen Ansprüche Bezug genommen und verwiesen werden. In diesem Zusammenhang sollen die in den Ansprüchen verwendeten Begriffe wie folgt noch näher erläutert werden.

Die Numerierung der Gruppen des Periodensystems, die in den Ansprüchen angegeben ist, erfolgt in der IUPAC-Version, bei der die einzelnen  
15 Gruppen des Periodensystems einfach durchnummeriert werden.

Der Begriff „nanoskalig“ soll aussagen, daß sich die mittlere Teilchengröße der Mischmetalloxid-Partikel weit im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich befindet. Dabei soll sich diese Teilchengröße auf das einzelne Partikel im nicht-agglomerierten Zustand beziehen. Nanoskalige Partikel lagern sich aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergien häufig zusammen und bilden auf diese Weise Agglomerate oder Teilcentrauben, die eine größere Teilchengröße vortäuschen, als das einzelne Teilchen tatsächlich besitzt. Die Größenangaben bei der Erfindung beziehen sich dementsprechend, soweit möglich, auf die mittlere Teilchengröße eines einzelnen Teilchens/Partikels, das in diesem Zusammenhang auch als „Primärteilchen“ bezeichnet werden kann. Wie in Anspruch 3 dargestellt, beträgt die (mittlere) Partikelgröße der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide  
25 vorzugsweise weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm.  
30

Bei den erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden handelt es sich vorzugsweise um halbleitende Materialien, wobei die Eigenschaften von Halblei-

tern aus dem Stand der Technik bekannt sind. Solche halbleitenden Materialien sind (dotiert oder undotiert) auf vielfältige Weise einsetzbar, insbesondere als Gassensoren, beispielsweise zur Detektion von CO<sub>2</sub>.

- 5 Die Erfindung ist nicht auf die Herstellung der Mischmetalloxide durch die sogenannte Single-Source-Precursortechnik beschränkt. Bei verschiedenen erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden wird es durchaus möglich sein, diese Substanzen aus zwei oder mehreren nebeneinander  
10 getrennt vorliegenden Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Alkoxiden, herzustellen. Das Vorliegen einer einzelnen solchen Ausgangsverbindung, beispielsweise eines solchen Alkoxids als Single-Source ist in solchen Fällen nicht zwingend erforderlich.

- Es zeigte sich, daß insbesondere zur CO<sub>2</sub>-Detektion dotierte Mischmetalloxide (Perowskite) sowie Metall-Metalloxid-Komposite mit einer Do-  
15 tierung geeignet sind. Diese Substanzen können jedoch nicht ohne weiteres hergestellt werden, da etablierte Methoden wie Fällung oder klassische Sol-Gel-Chemie häufig nicht verwendet können. Es mangelt entweder an geeigneten reaktiven Vorstufen, oder man hat es vor allem im  
20 Falle der Sol-Gel-Prozesses mit individuellen Precursoren (Alkoxiden) zu tun, die sich durch stark unterschiedliche Reaktivitäten und Hydrolysegeschwindigkeiten auszeichnen. Einfache Metallalkoxide können über metallorganische Synthesen hergestellt werden und sind seit einiger Zeit bekannt. So kann z. B. Bariumisopropanolat durch Kochen von Barium-  
25 metall in wasserfreiem Isopropanol unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Andere Metallalkoholate sind wie die Propylate von Titan oder Zirkon zwar bereits großtechnisch verfügbar. Eine Mischung aus solchen Alkoxiden mit anderen Alkoxiden kann nach Hydrolyse und Aufarbeitung zu einem ungleichmäßigen Gefüge führen, das beispielsweise  
30 als CO<sub>2</sub>-Sensor nicht geeignet ist. Für andere Zusammensetzungen sind die Vorstufen kommerziell nicht verfügbar. Weiterhin ist für eine optimale Leistungscharakteristik eine homogene Dotierung im vorzugsweise nied-

rigen Atom-%-Bereich nötig, was durch diese Methoden nicht erreicht werden kann.

5 Es konnte nun gefunden werden, daß sich insbesondere nanoskalige dotierte Bariumcerate und Bariumstannatverbindungen als CO<sub>2</sub>-sensitive Materialien eignen, bei denen es jedoch essentiell ist, auf molekularer Ebene maßzuschneidern, was diese Patentschrift zeigt.

10 Überraschenderweise wurde nun ermittelt, daß insbesondere die für das CVD-Verfahren bekannte Single-Source-Precursortechnik [R.C. Mehrotra, Chemtracts: Org. Chem, (1990) 2, 338 oder Sing and Mehrotra, Z. Anorg. Allg. Chemie, (1984), 512, 221] dazu geeignet ist, ebensolche CO<sub>2</sub>-sensitive Materialien mit hoher Homogenität sowohl einfach als auch kostengünstig herzustellen. Diese Materialien weisen die auf mole-  
15 kularer Ebene erwünschte homogene Dotierung und Vermischung auf, wozu hydrolysierbare komplexe Metallalkoxidverbindungen als molekulare Template verwendet werden. Dieses Single-Source-Verfahren erzielt extrem reine und vorzugsweise im Atom-%-Bereich von 0,01 bis 10 % dotierte Verbindungen, die ausgezeichnete Gassensoreigenschaften, wie in Abbildung 1 dargelegt, besitzen. Darüber hinaus lassen sich sehr  
20 kleine und monodisperse Kristallitgrößen und somit große Oberflächen realisieren, was für die Empfindlichkeit eines Sensors sehr wichtig ist.

25 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das verwendete Alkoxid, das kommerziell nicht erhältlich ist, selbst synthetisiert.

Erfindungsgemäß wurde als CO<sub>2</sub>-sensitives Material vorzugsweise dotiertes BaCeO<sub>3</sub> identifiziert. Es gelang hier zum erstenmal die Herstellung eines homogen mit Cu dotierten BaCeO<sub>3</sub> mit CO<sub>2</sub>-sensitiven und  
30 selektiven Eigenschaften, was weit über den Stand der Technik hinausgeht.

Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat, z. B. Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), abgeschieden oder in kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden. Wird dann der (elektrische) Widerstand des nanoskaligen dotierten  $\text{BaCeO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, erkennt man in Abbildung 1 überraschenderweise bei 600 °C einen sprunghaften Anstieg im Signal des Sensors. Bei einer mikrokristallinen  $\text{BaCeO}_3$ -Vergleichprobe mit einer sehr viel geringeren Oberfläche ist ein solcher sprunghafter Anstieg nicht zu erkennen. Dies bedeutet, daß insbesondere ein nanokristallines Material (hier: Teilchengröße 30 nm)  $\text{CO}_2$ -sensitive Eigenschaften besitzt.

Ausgangssubstanzen für das Sensormaterial sind Mischmetallalkoxide, die in einem Molekül das Metall-Metall-Verhältnis auf molekularer Ebene (Ba:Ce hier 1:1) des nach Hydrolyse resultierenden Oxids bereits vorgegeben haben und durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Beispiel (Abbildung 2:  $\text{BaSn}(\text{OiPr})_8$  als Precursor für  $\text{BaSnO}_3$ ). iPr steht für Isopropyl. Auch kompliziertere Zusammensetzungen wurden realisiert ( $\text{Ba}(\text{Ti,Ce})(\text{OR})_8$  für  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{O}_3$ ). R steht für Alkyl, vorzugsweise Isopropyl. Exemplarisch kann man die Struktur an einem Precursor für  $\text{BaSnO}_3$  in Abbildung 2 erkennen.

Von großem Vorteil ist, im Precursormolekül die Stöchiometrie und die Struktur der nach der Hydrolyse resultierenden Verbindung vorzugeben. Hierzu verbindet das nach der Hydrolyse der Alkoxide gebildete dreidimensionale Netzwerk der phasenbildenden Elemente alle relevanten Atome (Sauerstoff bzw. Metall) in der richtigen Anordnung chemisch miteinander. Dieses Gerüst liefert das Fundament für die Nanopartikel, die bereits bei niedrigen Temperaturen ausgebildet werden. Das nach Aufarbeitung erhaltene  $\text{CO}_2$ -sensitive Material ist auf mesoskopischer Ebene homogen dotiert und phasenrein, und besitzt eine nahezu monodisperse Partikelverteilung im nm-Bereich. Das Material kann optional ther-

5 misch nachbehandelt, d. h. kristallisiert werden. Die Stoffe fallen entweder bereits bei der Hydrolyse kristallin an oder werden schonend hydrothermal im Hochdruckautoklaven kristallisiert. Gegenüber einer Kalzinierung besitzt die Hydrothermaltechnik den Vorteil, eine Partikelagglomeration zu vermeiden und die Oberfläche im reaktiven, d. h. modifizierbaren Zustand zu belassen.

10 Aber auch aus einer Nachbehandlung durch Kalzinierung resultieren Materialien mit hervorragenden CO<sub>2</sub>-sensitiven Eigenschaften. Abbildung 3 beispielsweise zeigt die temperaturabhängige Gassensitivität von mit 5 % Kupfer dotiertem BaCeO<sub>3</sub>. Das Material war über ein spin- und/oder dip-coating Verfahren auf Aluminiumoxid abgeschieden worden und liegt als dünner Film vor. Das Material mit einer mittleren Partikelgröße von 20 nm war bei 1000 °C hitzebehandelt worden. Es zeigte  
15 im Bereich niedriger Temperaturen (350 °C bis 450 °C) eine deutlich höhere CO<sub>2</sub>-Sensitivität als im Bereich höherer Temperaturen (500 bis 650 °C).

20 Herstellungsverfahren und auch thermische Nachbehandlung können eine große Rolle in Bezug auf die CO<sub>2</sub>-Sensitivität der resultierenden Materialien spielen. Durch die thermische Nachbehandlung können die Oberflächeneigenschaften der Materialien beeinflusst werden. Im Falle der Nachbehandlung durch Kalzinierung wurde überraschenderweise gefunden, daß eine Durchführung der thermischen Nachbehandlung im  
25 Vakuum zu einem starken Anstieg der CO<sub>2</sub>-Sensitivität führen kann. Abbildung 4 zeigt ebenfalls die temperaturabhängige Gassensitivität von mit 5 % Kupfer dotiertem, nanoskaligem BaCeO<sub>3</sub>. Aufgetragen ist auch hier die Sensitivität gegen die Temperatur (°C), einmal für einen Sensor aus Material, das im Vakuum gesintert wurde, einmal für ein Material,  
30 das unter Anwesenheit von Sauerstoff gesintert wurde. Im Vergleich ist deutlich zu sehen, dass das Sintern im Vakuum zu deutlich höherer Sensitivität führt als das vergleichbare Sintern unter Anwesenheit von Sauerstoff.



Das beschriebene Verfahren ist preisgünstig, aufskalierbar und reproduzierbar. Es können verschiedene Metalle gezielt in eine Trägermatrix eindotiert werden, wozu kein anderes in der Literatur bekanntes Verfahren geeignet ist. Der Sensor ist extrem empfindlich, spezifisch (keine Querempfindlichkeit auf Wasser oder CO) und hat eine sehr niedrige Betriebstemperatur, die sich positiv auf die Stabilität und damit die Betriebsdauer auswirkt.

10

### 1. Beispiel für BaCeO<sub>3</sub> mit Kupferdotierung

8,506 g Ba(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (0.03mol) (<sup>t</sup>Bu steht für tert.-Butyl.) werden in absolutem Pr<sup>i</sup>OH (200 ml) (Pr<sup>i</sup> bzw. <sup>i</sup>Pr steht für Isopropyl.) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (9.827g, 0.03mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaugenommen Ba-Ce[(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>], gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in Pr<sup>i</sup>OH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl<sub>2</sub> in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl<sub>2</sub> (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermengt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das eingeeengte BaCeO<sub>3</sub>-Sol wird dann gefriergetrocknet oder bei 120 °C im Trockenschrank von Restfeuchte befreit. Nachdem bei 400 °C die organischen Bestandteile in einem Muffelofen pyrolisiert wurden, wird das Material 2 h bei 1.000 °C kristallisiert. Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) abgeschieden oder in

kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden.

## 5 2. Beispiel für BaCeO<sub>3</sub> mit Kupferdotierung

8,506 g Ba(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (0,03 mol) werden in absolutem Pr<sup>i</sup>OH (200 ml) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge Ce(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (9,827 g, 0,03 mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid,   
10 genaunommen BaCe[(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>], gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in Pr<sup>i</sup>OH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl<sub>2</sub> in Alkohol oder einem   
15 Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl<sub>2</sub> (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermengt. Das wei-   
20 terhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. 110 g eines solchen Cu dotierten hydrolisierten BaCeO<sub>3</sub>-Sols (Feststoffgehalt: 10 %) werden 6 h bei 250 °C in einem 250 ml Rührautoklaven mit Tefloninnengefäß bei einem Innendruck von 50 bar autoklaviert. Nach Abkühlen erhält man ein weißes Pulver, das mehrfach   
25 mit Alkohol und Wasser gewaschen wird. Röntgendiffraktometrie ergibt phasenreines BaCeO<sub>3</sub> mit geringen Spuren an CuO.

Anstelle von Cu dotiertem BaCeO<sub>3</sub> sind eine Reihe anderer Nanomaterialien als CO<sub>2</sub>-Sensormaterial geeignet.

30 Diese umfassen anstelle von Ce, Elemente der 4., 7., 13. und 14. Gruppe insbesondere Ce, Ti, Zr, In, Sn, Mn sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

Anstelle von Ba, können Elemente der 1., 2. und 3. Gruppe verwendet werden, insbesondere Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, und La sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

- 5 Die Dotierungen liegen zwischen 0,01 und 20 Atom-%, insbesondere zwischen 0,1 und 10, ganz besonders zwischen 1 und 6 %.

Nanoskalig bedeutet, Primärpartikel < 150 nm, ganz besonders < 100 nm, im speziellen < 50 nm.

- 10 Als Dotierung ist neben Cu geeignet: Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus sowie Elemente der 3., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

15

In einer anderen besonderen Ausführungsform werden, vorzugsweise über die Single-Source-Precursortechnik, Metall/Metallkompositverbindungen hergestellt. Dazu werden metallorganische Precursoren, wie in den zuvor beschriebenen Beispielen zersetzt, jedoch so, daß nicht nur

- 20 Metalloxide sondern auch elementare Metalle in einer Metalloxidmatrix entstehen können. Diese ternären Komposite sind als gassensitive, insbesondere als CO<sub>2</sub>-sensitive Materialien einsetzbar. Dies liegt daran, daß durch die elementaren Metalle zusätzliche Ladungsträger in das System eingebracht werden, was die Leitfähigkeit des halbleitenden Basismaterials so verbessert, daß das gesamte Komposit sehr empfindlich  
25 beispielsweise auf CO<sub>2</sub> reagiert. Das Precursormolekül liefert dabei das Templat für eine submikroskopische Vermischung der einzelnen Komponenten.

- 30 Im Fall eines Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposits geht man dabei von einem Precursor für CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wie beispielsweise Cu[Al<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>8</sub>] aus. Das Hydrolysat eines solchen Precursors zersetzt sich thermisch unter reduzierenden Bedingungen zu einem homogenen nanoskaligen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposit. Wird

die reduzierende Atmosphäre variiert, entstehen CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Cu<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposite bzw. Gemische aus Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO in einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix.

- 5 Weitere durch die beschriebene oder andere Methoden herstellbare Single-Source-Kompositverbindungen umfassen unter anderem Cu bzw. Cu<sub>2</sub>O oder CuO in einer TiO<sub>2</sub>-Matrix oder Sn, Cu bzw. Cu<sub>2</sub>O oder CuO in einer SnO<sub>2</sub>-Matrix.
- 10 Als weitere Matrixmaterialien sind ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geeignet.

Als Metall bzw. gegebenenfalls Metalloxid in der Matrix sind neben Cu oder Sn Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,

- 15 La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus, sowie Elemente der 3., 8., 9., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus geeignet.

20

25

-----

Patentansprüche

1. Mischmetalloxid der Formel  $AXO_3$ , wobei
  - A mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems ist,
  - X mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen Cer (Ce) und den Elementen der 4., 7., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems ist,und Mischungen solcher Mischmetalloxide.
2. Mischmetalloxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids im nanoskaligen Bereich liegt.
3. Mischmetalloxid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids  $< 100$  nm, vorzugsweise  $< 50$  nm, ist.
4. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist.
5. Mischmetalloxid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Dotierung mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 3., 10., 11., 12. und 13. Gruppe des Periodensystems und der Lanthanoide vorhanden ist.
6. Mischmetalloxid nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
7. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Dotierelementen zwischen 0,01

und 20 Atom-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Atom-%, insbesondere zwischen 1 und 6 Atom-%, beträgt.

8. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A aus den Elementen der 2. Gruppe des Periodensystems ausgewählt ist, wobei es sich vorzugsweise um Barium (Ba) handelt.
9. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lithium (Li) ist.
10. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lanthan (La) oder Yttrium (Y) ist.
11. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Cer (Ce) ist.
12. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Titan (Ti) oder Zirkonium (Zr) ist.
13. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Mangan (Mn) ist.
14. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Indium (In) ist.
15. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Zinn (Sn) ist.
16. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit der Formel  $\text{BaXO}_3$ , wobei X Cer (Ce) ist.

17. Mischmetalloxid nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist, wobei es sich vorzugsweise bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
18. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, herstellbar durch die sogenannte Single-Source-Precursortechnik.
19. Verwendung der Mischmetalloxide nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Detektion von Gasen, vorzugsweise zur Detektion nicht-brennbarer Gase.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gas um Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) handelt.
21. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es auf ein Substrat aufgebracht und/oder in ein Substrat eingebracht ist.
22. Mischmetalloxid nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein Substrat für Sensoren, insbesondere für Gassensoren, handelt.
23. Sensor, vorzugsweise Sensor für die Detektion von Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18 aufweist, vorzugsweise mit einem solchen Mischmetalloxid beschichtet ist.
24. Verfahren zur Herstellung von Mischmetalloxiden nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe der sogenannten Single-Source-Precursortechnik ein Mischmetallalkoxid hergestellt wird, das in der Stöchiometrie und der Struktur auf das herzustellende Mischmetalloxid abgestellt ist, und dieses

Mischmetallalkoxid, gegebenenfalls nach einem Dotierungsschritt, zu dem Mischmetalloxid hydrolysiert wird.

25. Mischmetallalkoxid als isoliertes Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 24.

-----



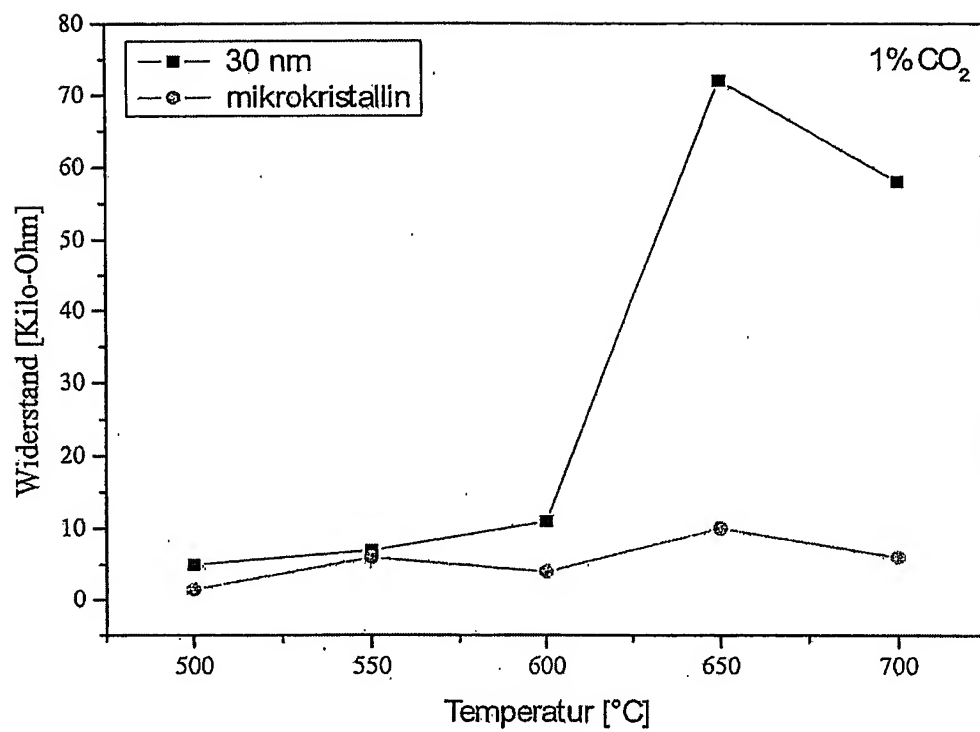


Abbildung 1

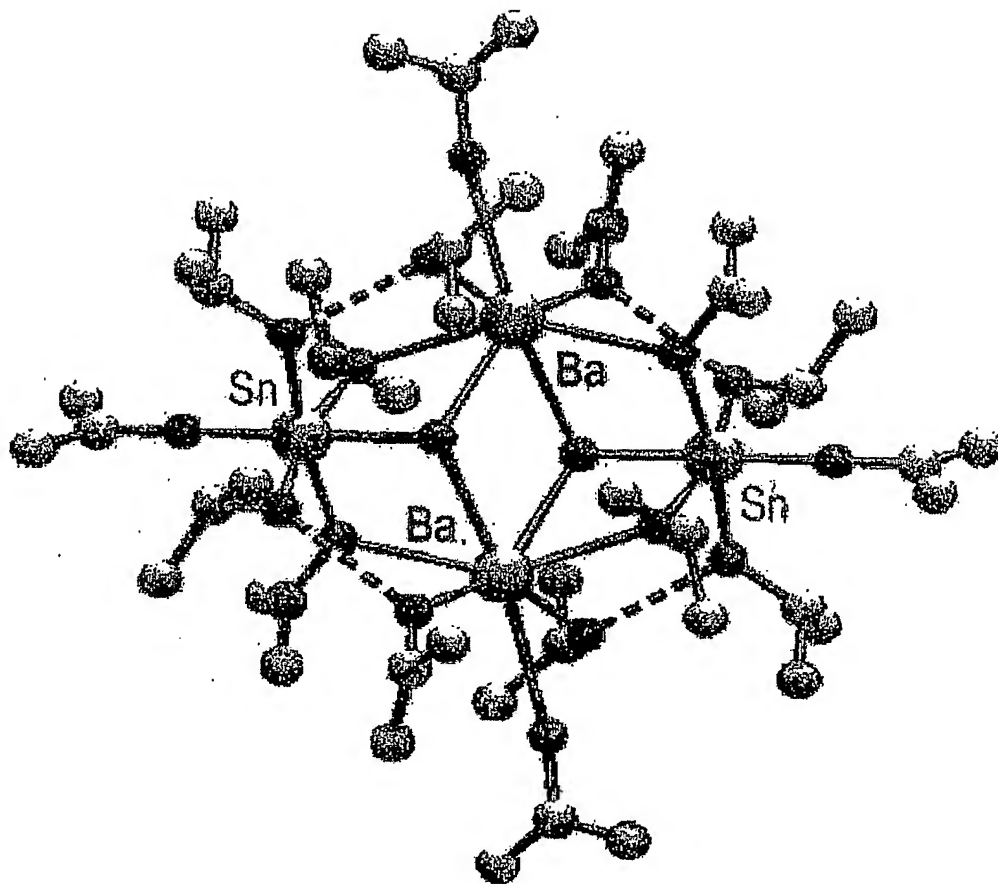


Abbildung 2

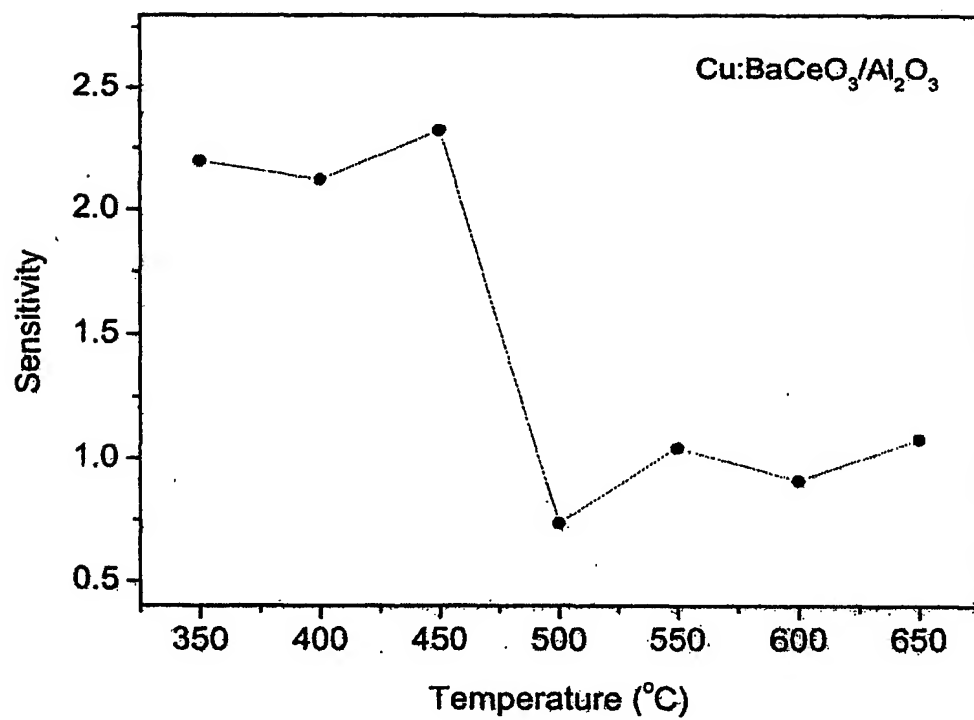


Abbildung 3

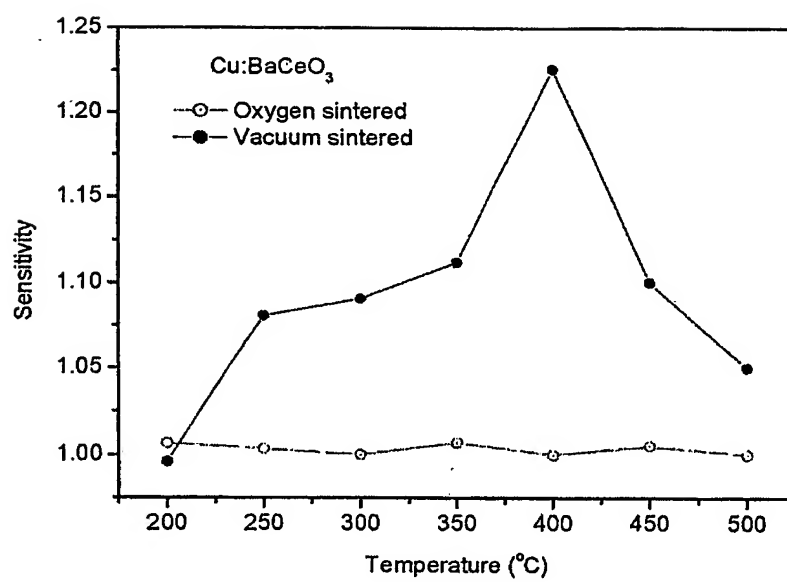


Abbildung 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006938

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G1/02 C01G19/00 C01G23/00 C01F17/00 G01N27/12  
G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G C01F G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WEI Q ET AL: "Giant capacitance effect and physical model of nano crystalline &lt;formula&gt;&lt;roman&gt;CuO&amp;ndash;BaTiO&lt;/roman&gt;&lt;inf&gt;3&lt;/inf&gt;&lt;/formula&gt; semiconductor as a &lt;formula&gt;&lt;roman&gt;CO&lt;/roman&gt;&lt;inf&gt;2&lt;/inf&gt;&lt;/fo rmula&gt; gas sensor"</p> <p>JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 88, no. 8, 15 October 2000 (2000-10-15), pages 4818-4824, XP012051821 ISSN: 0021-8979 cited in the application page 4819</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2004

Date of mailing of the international search report

01/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006938

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VEITH M ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF NANO-SCALED BATIO <sub>3</sub> , BAZRO <sub>3</sub> AND BATIO <sub>5</sub> ZRO <sub>5</sub> OXIDES VIA SINGLE-SOURCE ALKOXIDE PRECURSORS AND SEMI-ALKOXIDE ROUTES" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, vol. 17, no. 2, 1 February 2000 (2000-02-01), pages 145-158, XP001020298 ISSN: 0928-0707 page 147 - page 148 page 150	1-18,24, 25
X	GB 2 206 571 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 11 January 1989 (1989-01-11)	1,4,5,7, 8,11,16, 18,19, 21,23
A	page 3, lines 29-32; claim 1; table 1 page 8, lines 15-17	9,10, 12-15
X	DE 44 37 692 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25 April 1996 (1996-04-25) cited in the application	1,4-6,8, 12,18-23
A	column 6, lines 15-31	9-11, 13-16
X	US 6 533 966 B1 (SEPEUR STEFAN ET AL) 18 March 2003 (2003-03-18) column 10, lines 44-65	1-3,8, 12,18
X	EP 0 263 394 A (MAZDA MOTOR ; FIGARO ENG (JP)) 13 April 1988 (1988-04-13) page 5, lines 33-47; claim 1	1,8,15, 18,19, 21-23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006938

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2206571	A	11-01-1989	NONE	
DE 4437692	A	25-04-1996	DE 4437692 A1	25-04-1996
			DE 59503200 D1	17-09-1998
			WO 9612944 A1	02-05-1996
			EP 0787291 A1	06-08-1997
			JP 10507529 T	21-07-1998
			US 5958340 A	28-09-1999
US 6533966	B1	18-03-2003	DE 19840527 A1	09-03-2000
			DE 19849048 A1	27-04-2000
			CN 1314871 T	26-09-2001
			WO 0014017 A1	16-03-2000
			EP 1113992 A1	11-07-2001
			JP 2002524374 T	06-08-2002
EP 0263394	A	13-04-1988	JP 2079914 C	09-08-1996
			JP 7104310 B	13-11-1995
			JP 63083653 A	14-04-1988
			DE 3769425 D1	23-05-1991
			EP 0263394 A2	13-04-1988
			US 4911914 A	27-03-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006938

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01G1/02 C01G19/00 C01G23/00 C01F17/00 G01N27/12  
G01N33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G C01F G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WEI Q ET AL: "Giant capacitance effect and physical model of nano crystalline $\text{CuO} \cdot \text{BaTiO}_3$ semiconductor as a $\text{CO}$ gas sensor" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 88, Nr. 8, 15. Oktober 2000 (2000-10-15), Seiten 4818-4824, XP012051821 ISSN: 0021-8979 in der Anmeldung erwähnt Seite 4819  ----- -/-	1-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006938

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VEITH M ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF NANO-SCALED BATIO <sub>3</sub> , BAZRO <sub>3</sub> AND BATIO <sub>5</sub> ZRO <sub>5</sub> O <sub>3</sub> OXIDES VIA SINGLE-SOURCE ALKOXIDE PRECURSORS AND SEMI-ALKOXIDE ROUTES" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, Bd. 17, Nr. 2, 1. Februar 2000 (2000-02-01), Seiten 145-158, XP001020298 ISSN: 0928-0707 Seite 147 - Seite 148 Seite 150	1-18,24, 25
X	GB 2 206 571 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 11. Januar 1989 (1989-01-11)	1,4,5,7, 8,11,16, 18,19, 21,23
A	Seite 3, Zeilen 29-32; Anspruch 1; Tabelle 1 Seite 8, Zeilen 15-17	9,10, 12-15
X	DE 44 37 692 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25. April 1996 (1996-04-25) in der Anmeldung erwähnt	1,4-6,8, 12,18-23
A	Spalte 6, Zeilen 15-31	9-11, 13-16
X	US 6 533 966 B1 (SEPEUR STEFAN ET AL) 18. März 2003 (2003-03-18) Spalte 10, Zeilen 44-65	1-3,8, 12,18
X	EP 0 263 394 A (MAZDA MOTOR ; FIGARO ENG (JP)) 13. April 1988 (1988-04-13) Seite 5, Zeilen 33-47; Anspruch 1	1,8,15, 18,19, 21-23

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006938

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2206571	A	11-01-1989	KEINE		
DE 4437692	A	25-04-1996	DE	4437692 A1	25-04-1996
			DE	59503200 D1	17-09-1998
			WO	9612944 A1	02-05-1996
			EP	0787291 A1	06-08-1997
			JP	10507529 T	21-07-1998
			US	5958340 A	28-09-1999
US 6533966	B1	18-03-2003	DE	19840527 A1	09-03-2000
			DE	19849048 A1	27-04-2000
			CN	1314871 T	26-09-2001
			WO	0014017 A1	16-03-2000
			EP	1113992 A1	11-07-2001
			JP	2002524374 T	06-08-2002
EP 0263394	A	13-04-1988	JP	2079914 C	09-08-1996
			JP	7104310 B	13-11-1995
			JP	63083653 A	14-04-1988
			DE	3769425 D1	23-05-1991
			EP	0263394 A2	13-04-1988
			US	4911914 A	27-03-1990